

载体溶解法回收失效 Pt/TiO₂ 催化剂中的铂

赵雨, 吴喜龙, 王彪, 王欢, 李勇*, 刘文, 杨深宏

(贵研资源(易门)有限公司, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘要: 研究了酸溶法溶解失效 Pt/TiO₂ 脱硝催化剂的 TiO₂ 载体, 进一步富集和回收铂的工艺。结果表明, 20% HF+30% HCl 对 TiO₂ 载体溶解率可达 95%, 且金属铂基本无分散; 系统研究了混酸中 HF 浓度、反应温度、时间、液固比对载体溶解率的影响; 在 20% HF+30% HCl 为溶剂、反应温度为 95℃、反应时间为 3 h、体系液固比为 10:1 的优化条件下, 钛载体溶解率达 95% 以上。对溶解富集物采用传统氯化铵反复沉淀法进行铂精炼提纯, 海绵铂纯度 ≥99.95%, 产品质量稳定。

关键词: 有色金属冶金; 铂钛催化剂; 载体溶解法; 混合酸; 铂; 回收

中图分类号: TF833 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2021)04-0037-04

Recovery of platinum in spent Pt/TiO₂ catalyst by carrier dissolution method

ZHAO Yu, WU Xi-long, WANG Biao, WANG Huan, LI Yong*, LIU Wen, YANG Shen-hong

(Sino-Platinum Metals Resources (Yimen) Co. Ltd., State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-platinum Metals Co. Ltd., Kunming, 650106)

Abstract: The process of dissolving the TiO₂ carrier of the spent Pt/TiO₂ denitration catalyst by acid-dissolving method and further enriching and recovering platinum was studied. The results show that the dissolution rate of TiO₂ carrier by 20% HF+30% HCl can reach 95%, and the metal platinum is basically not dispersed. The effects of HF concentration, reaction temperature, time, and liquid-solid ratio in the mixed acid on the dissolution rate of the carrier are systematically studied. Under the optimized conditions of 20% HF+30% HCl as solvent, reaction temperature of 95℃, reaction time of 3 h, and liquid-solid ratio of 10:1, the dissolution rate of the titanium support reached more than 95%. For the dissolved enrichment, the traditional ammonium chloride repeated precipitation method is used for platinum refining and purification. The purity of sponge platinum is ≥99.95%, and the product quality is stable.

Key words: nonferrous metallurgy; platinum-titanium catalyst; carrier dissolution method; mixed acid; platinum; recovery

铂具有很强的催化活性, 在氢化、脱氢、异构化、环化、氧化、裂解等化学反应及接触法生产硫酸、氨氧化法制取硝酸、氨和甲烷制取氢氰酸、制备环己烷、生产维生素时都用作催化剂^[1-3]。铂在高温下具有极高的催化 NO 氧化活性, 在不同的载体上催化效率差异较大^[4-6]。二氧化钛因其氧化能力强、化学性质稳定且无毒而具有优良的光催化性能,

以其为载体通过光催化还原沉积可在其表面实现单质金属活性组分负载。

但 Pt/TiO₂ 催化剂会因长时间在高温下反应导致颗粒团聚^[7], 使催化活性降低, 催化剂需要更换, 负载在废催化剂上的铂必须回收利用。失效含 Pt 催化剂中铂的回收工艺主要有火法工艺和湿法工艺, 火法工艺主要包括高温熔炼法、金属捕集法、高温

收稿日期: 2020-12-22

基金项目: 云南省科技人才和平台计划(2018HB112); 云南省重大科技专项(2018ZE001); 固废资源化重点专项(2019YFC1907505)

第一作者: 赵雨, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属冶金技术研究。E-mail: 306736970@qq.com

*通信作者: 李勇, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 贵金属冶金及金属材料。E-mail: 8299262@qq.com

氯化挥发法等^[8], 湿法工艺主要包括载体溶解法、选择性浸出活性组分法和全溶解法等^[9], 铂精炼主要包括铵盐沉淀法、氧化水解法、载体氧化水解法、离子交换法等^[10]。由于 Pt/TiO₂ 催化剂载体主要成分为 TiO₂, 铂含量较低, 通过选择合适的试剂溶解载体, 不溶解铂, 然后再从富集物中回收铂。

本文采用混酸溶载体法富集废催化剂中的铂, 并采用铵盐沉淀法对富集物中的铂进行精炼提纯。

1 实验

1.1 物料和设备

原料为某企业报废的 Pt/TiO₂ 催化剂, 有价金属为铂, 载体为二氧化钛。在废催化剂中取 10 kg 混匀后做实验原料, 通过碱熔-碲富集-ICP 测定废催化剂中含铂量为 4306 g/t。

主要使用的试剂包括氢氟酸(分析纯)、盐酸(分析纯)、浓硫酸(分析纯)、氯气(工业级)和氯化铵(优级纯)等。

主要使用的设备包括聚四氟乙烯烧杯(1000 mL)、HT-300 实验电加热板、SHZ-III型循环水式真空泵和马弗炉等。用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)测定物料中含铂量。

1.2 实验操作步骤

称取一定量失效 Pt/TiO₂ 催化剂原料于聚四氟乙烯烧杯, 按实验条件加入浓硫酸、盐酸、氢氟酸或混酸, 置于电加热板加热一定温度、一定时间后过滤、洗涤, 不溶渣(富集物)烘干、称重。将含铂富集物置于玻璃反应瓶中, 按一定固液比加入 6 mol/L 的盐酸进行浆化, 升温至 75°C~85°C 后通入氯气进行氧化溶解, 溶解完毕后, 过滤、洗涤, 溶解液取样分析其中铂的含量, 不溶物烘干后取样分析铂含量。溶解液采用氯化铵进行沉淀, 得到氯铂酸铵, 经煅烧后得到海绵铂。主要试验步骤详见图 1。

2 结果与讨论

2.1 溶解体系对载体溶解率及铂分散的影响

失效脱硝 Pt/TiO₂ 催化剂中载体主要成分为二氧化钛, 可采用酸性溶液体系溶解。分别取 2000 g 失效催化剂物料, 在反应时间 2 h, 反应温度 95°C, 液固比 10:1 的条件下, 研究了 40%硫酸、20%氢氟酸、20%氢氟酸+30%盐酸 3 种体系对载体二氧化钛溶解率及铂分散的影响, 结果如表 1 所示。

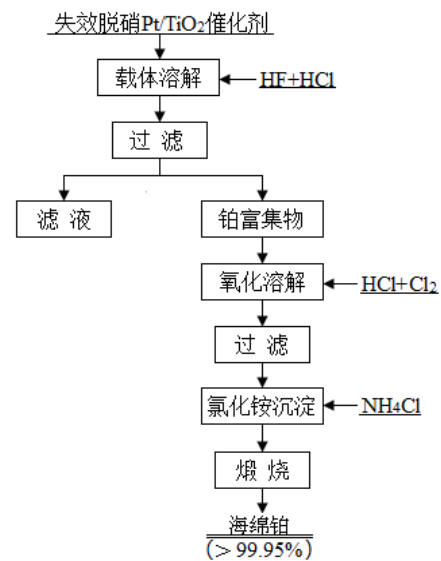


图 1 从失效脱硝催化剂中回收铂工艺流程

Fig.1 Technological process for recovery platinum from spent denitrification catalysts

表 1 三种溶解体系对载体溶解率及铂分散情况的影响

Tab.1 Effects of three dissolution systems on carrier dissolution rate and platinum dispersion

No.	40%硫酸		20%氢氟酸		20%氢氟酸+30%盐酸	
	载体溶解率/%	$\rho(\text{Pt})/(\text{g/L})$	载体溶解率/%	$\rho(\text{Pt})/(\text{g/L})$	载体溶解率/%	$\rho(\text{Pt})/(\text{g/L})$
1	71.42	0.12	88.13	0.0004	94.76	0.0007
2	72.48	0.18	88.41	0.0005	95.01	0.0007
3	72.23	0.13	89.27	0.0006	94.42	0.0005

从表 1 可以看出, 混酸溶解载体溶解率在 94% 以上, 氢氟酸溶解载体溶解率为 88% 左右, 而硫酸溶解载体溶解率仅 71%。因此采用混酸溶解体系, 载体溶解率始终保持较高水平。由于载体表面的铂颗粒极细, 部分铂会进入溶解液中, 造成铂的分散损失, 降低铂的回收率。3 种溶解体系溶液中, 硫酸溶解造成铂的分散损失较大, 氢氟酸和混酸溶解对铂的分散一致, 基本无分散。

2.2 混酸溶解载体的影响因素

2.2.1 氢氟酸浓度对载体溶解的影响

氢氟酸能溶解失效催化剂中的钛, 盐酸能溶解失效催化剂中的其他贱金属, 由于钛为主体, 氢氟酸的浓度对载体溶解的影响较大。在 30% 盐酸、反应时间 2 h, 反应温度 95°C, 液固比 10:1 的条件下, 研究了混酸体系氢氟酸浓度对载体溶解率的影响, 结果如图 2 所示。

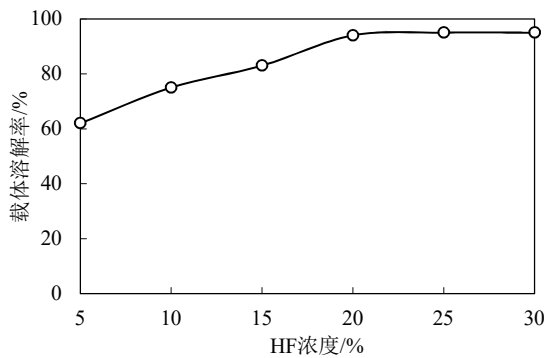


图2 氢氟酸添加量对载体溶解率的影响

Fig.2 The effect of the amount of hydrofluoric acid added on the dissolution rate of the carrier

由图2可以看出,氢氟酸浓度较低时,载体的溶解率较低;随着氢氟酸浓度的增大,载体溶解率持续提高;当氢氟酸浓度大于20%后,载体溶解率基本不变。结合实际情况,氢氟酸浓度以20%为宜。

2.2.2 反应温度对载体溶解的影响

当采用20%氢氟酸+30%盐酸溶解载体时,反应温度对载体溶解率的影响见图3。

由图3可以看出,随着反应温度升高,载体溶解速率逐渐增加;当反应温度达到95℃时,载体的溶解速率趋于平缓。根据实际情况,反应温度以95℃为宜。

2.2.3 反应时间对载体溶解的影响

在反应温度95℃,固液比10:1的条件下,研究了反应时间对载体溶解率的影响,结果如图4所示。

由图4可以看出,当采用20%氢氟酸+30%盐酸溶解载体时,在反应温度95℃,液固比10:1的条件下;随着反应时间的增长,载体溶解效率增加;当反应时间超过3h后,载体溶解效率趋于平缓。根据实际情况,反应时间以3h为宜。

2.2.4 液固比对载体溶解的影响

在反应温度95℃,反应时间3h,研究了液固比对载体溶解率的影响,结果如图5所示。

图5可以看出,在液固比较低时,提高液固比能够极大促进载体的溶解;液固比超过10:1后继续提高液固比对提高载体溶解率影响较小。液固比过高会产生大量废水,不利于环保,结合设备使用效率、废水量等影响,选择液固比10:1较为经济,且具有较高载体溶解率。

2.3 铂的精炼

2.3.1 铂富集物的溶解

混酸溶解载体后,过滤、煅烧,烧渣即为铂富

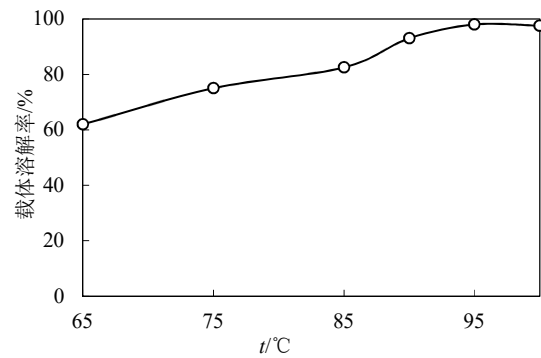


图3 反应温度对载体溶解率的影响

Fig.3 The effect of reaction temperature on the dissolution rate of carrier

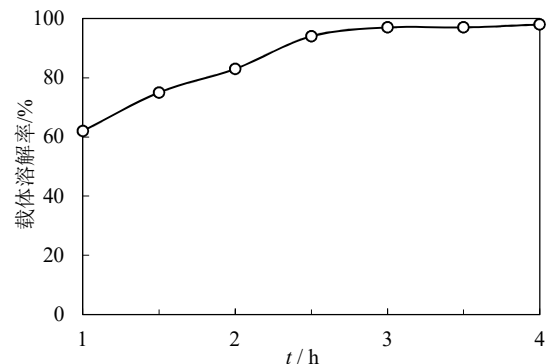


图4 反应时间对载体溶解率的影响

Fig.4 The effect of reaction time on dissolution rate of carrier

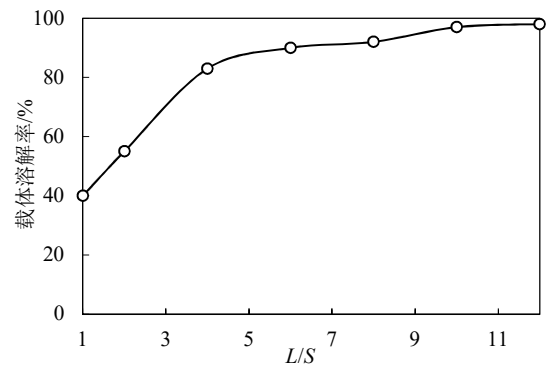


图5 体系液固比(L/S)对载体溶解率的影响

Fig.5 The influence of system liquid-solid ratio on carrier dissolution rate

集物。将载体溶解后的铂富集物(质量96.5g,含铂量8.91%)放入玻璃反应瓶中,用6mol/L盐酸浆化按固液比1:4配料,升温至75℃~85℃通Cl₂溶解,反应时间2h,溶解后过滤、煅烧,不溶渣质量31.5g,铂含量0.16g/t,铂溶解率大于99.9%,铂基本溶解完全。

2.3.2 铂的提纯

将溶解后的含铂溶液冷却至室温, 过滤除去不溶物。滤出的铂溶液, 控制含铂 50~100 g/L, 加热至沸, 加入氯化铵, 使铂呈氯铂酸铵沉淀:



沉淀完毕后, 冷却并过滤出氯铂酸铵, 铂盐用盐酸酸化的 NH_4Cl 溶液洗涤, 上述过程反复进行 3 次。将氯化铵反复沉淀 3 次得到的氯铂酸铵装入坩埚, 移入马弗炉中, 逐步升温煅烧, 反应为:



分解完毕后将炉温升高至 750°C, 恒温 2~3 h 后降温出炉。将海绵铂从坩埚内取出, 称重得 8.546 g, 铂回收率 99.23%, 送样分析其纯度 $\geq 99.95\%$, 此方法操作简单, 技术条件易控制, 产品质量稳定。

3 结论

1) 失效 Pt/TiO₂ 脱硝催化剂采用氢氟酸+盐酸的混酸体系溶解钛载体, 载体的溶解率可达 95% 以上, 且金属铂基本不分散到溶液中造成损失。

2) 混酸体系溶解载体时, 在 20% 氢氟酸+30% 盐酸、反应时间 3 h、反应温度 95°C、液固比 10:1 条件下, 载体溶解率最佳, 铂富集 20.7 倍。

3) 溶解富集物经水溶液氯化溶解后采用传统氯化铵反复沉淀法精炼提纯, 产品海绵铂纯度符合要求, 质量稳定可控, 铂回收率 99% 以上。

参考文献:

[1] 闫江梅, 张鹏, 王昭文, 等. 负载型双贵金属催化剂在催化加氢反应中的研究进展[J]. 现代化工, 2020, 40(S1): 79-83.
YAN J M, ZHANG P, WANG Z W, et al. Research progress on application of supported binary precious metals catalysts in catalytic hydrogenation [J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(S1): 79-83.

[2] 王金利, 刘洋. 国内废催化剂中铂的回收及提纯技术[J]. 化学工业与工程技术, 2011, 32(1): 20-24.
WANG J L, LIU Y. Domestic technologies for recovery and purification of platinum from waste catalyst [J]. Journal of

Chemical Industry & Engineering, 2011, 32(1): 20-24.

[3] 贺小塘. 从石油化工废催化剂中回收铂族金属的研究进展[J]. 贵金属, 2013, 34(S1): 35-41.
HE X T. Research progress of PGMs recovery from waste petrochemical catalyst [J]. Precious Metals, 2013, 34(S1): 35-41.

[4] 姜淑梅. Pt 掺杂 TiO₂ 光催化剂对 NO_x 的光催化氧化性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
JIANG S M. Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides over Pt doped TiO₂ photocatalyst [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.

[5] 盛重义. 贵金属 Pt 和 Pd 改性 TiO₂ 催化剂气相光催化氧化 NO 机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
SHENG Z Y. Mechanism on the photocatalytic oxidation of NO in gas phase over Pt and Pd modified TiO₂ catalysts [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010.

[6] 王倩. 高效铂基催化剂应用于低温氢气选择性还原 NO 的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2019.
WANG Q. Research of efficient platinum supported catalyst applied to low-temperature H₂-SCR [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2019.

[7] NAKAMURA I, YOSHIKAWA S, TAKEUCHI K. Mechanism for NO photooxidation over the oxygen-deficient TiO₂ powder under visible light irradiation [J]. Chemistry Letters, 2000, 29(11): 1276-1277.

[8] BENSON M, BENNETT C R, HARRY J E, et al. The recovery mechanism of platinum group metals from catalytic converters in spent automotive exhaust systems [J]. Resources Conservation and Recycling, 2000, 31(1): 1-7.

[9] 赵雨, 王欢, 贺小塘, 等. 硫酸加压溶解法从氧化铝基废催化剂中回收铂[J]. 贵金属, 2016, 37(2): 37-40.
ZHAO Y, WANG H, HE X T, et al. Recovering platinum from alumina-based spent catalysts by sulfuric acid pressure dissolution [J]. Precious Metals, 2016, 37(2): 37-40.

[10] 赵家春, 吴跃东, 童伟锋, 等. 高纯铂制备技术研究进展[J]. 贵金属, 2020, 41(1): 92-97.
ZHAO J C, WU Y D, TONG W F, et al. Research progress on preparation of high purity platinum [J]. Precious Metals, 2020, 41(1): 92-97.